

DERWENT-ACC-NO: 1986-308308

DERWENT-WEEK: 198647

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electroplating system esp. for zinc (alloy) coatings - involves dissolution of plating metal in bath in presence of metal with nobler oxidn.-redn. potential

PATENT-ASSIGNEE: KAWASAKI STEEL CORP[KAWI]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0068746 (April 1, 1985)

PATENT-FAMILY:	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
PUB-NO	October 9, 1986	N/A	005	N/A
<u>JP 61227199 A</u>				

APPLICATION-DATA:	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
PUB-NO		1985JP-0068746	April 1, 1985
JP 61227199A	N/A		

INT-CL (IPC): C25D003/22, C25D021/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61227199A

BASIC-ABSTRACT:

In an electroplating in which metal ions are supplied into the plating bath by dissolving of the plating metal into the plating bath, the improvement comprises that the dissolving of the plating metal is effected in the presence of another metal having molar oxidn.-redn. potential than the plating metal.

The nobler metal is e.g. Ni or Ag etc. when the plating metal is Zn. The supply of the plating metal is e.g. effected using a barrel type metal dissolving appts. consists of a liq. tank contg. hthe platinga bath, and a rotatable barrel contg. metal particles. USE/ADVANTAGE - The dissolving of the plating metal into the plating bath is promoted, and the supply of the plating

metal can be carried out rapidly within wide pH range. This plating using insoluble anodes.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: ELECTROPLATING SYSTEM ZINC ALLOY COATING DISSOLVE PLATE METAL BATH
PRESENCE METAL NOBLE OXIDATION REDUCE POTENTIAL

ADDL-INDEXING-TERMS:
ALLOY

DERWENT-CLASS: M11

CPI-CODES: M11-A04;

SECONDARY-ACC-NO:
CPI Secondary Accession Numbers: C1986-133457

XP-002275125

AN - 1986-308308 [47]

AP - JP19850068746 19850401

CPY - KAWI

DC - M11

FS - CPI

IC - C25D3/22 ; C25D21/14

MC - M11-A04

PA - (KAWI) KAWASAKI STEEL CORP

PN - JP61227199 A 19861009 DW198647 005pp

PR - JP19850068746 19850401

XA - C1986-133457

XIC - C25D-003/22 ; C25D-021/14

AB - J61227199 In an electroplating in which metal ions are supplied into the plating bath by dissolving of the plating metal into the plating bath, the improvement comprises that the dissolving of the plating metal is effected in the presence of another metal having molar oxidn-redn. potential than the plating metal.

- The nobler metal is e.g. Ni or Ag etc. when the plating metal is Zn. The supply of the plating metal is e.g. effected using a barrel type metal dissolving appts. consists of a liq. tank contg. hthe platinga bath, and a rotatable barrel contg. metal particles. USE/ADVANTAGE - The dissolving of the plating metal into the plating bath is promoted, and the supply of the plating metal can be carried out rapidly within wide pH range. This plating using insoluble anodes. (5pp Dwg.No.0/3)

AW - ALLOY

AKW - ALLOY

IW - ELECTROPLATING SYSTEM ZINC ALLOY COATING DISSOLVE PLATE METAL BATH
PRESENCE METAL NOBLE OXIDATION REDUCE POTENTIAL

IKW - ELECTROPLATING SYSTEM ZINC ALLOY COATING DISSOLVE PLATE METAL BATH
PRESENCE METAL NOBLE OXIDATION REDUCE POTENTIAL

NC - 001

OPD - 1985-04-01

ORD - 1986-10-09

PAW--(KAWI)-KAWASAKI-STEEL-CORP

TI - Electroplating system esp. for zinc (alloy) coatings - involves dissolution of plating metal in bath in presence of metal with nobler oxidn.-redn. potential

BEST AVAILABLE COPY

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61227199
PUBLICATION DATE : 09-10-86

APPLICATION DATE : 01-04-85
APPLICATION NUMBER : 60068746

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : KIHATA ASAHARU;

INT.CL. : C25D 21/14 // C25D 3/22

TITLE : METHOD FOR SUPPLYING METAL ION IN ELECTROPLATING

ABSTRACT : PURPOSE: To accelerate the dissolution of a plating metal regardless of the pH value of a plating liquid by dissolving the plating metal in the plating liquid in the presence of a metal of which the oxidation-reduction potential is nobler than the plating metal in the stage of replenishing plating metal ions to the electroplating liquid for which an insoluble anode is used.

CONSTITUTION: The plating metal is deposited on a cathode which is a material to be plated by using the insoluble anode and using the plating liquid contg. the ions of the metal to be plated, by which the plating metallic film is formed. The plating metal ions in the plating liquid decrease on progression of the plating and therefore the concn. of the plating metal ions is increased by dissolving the plating metal in the plating liquid. The dissolving rate of the plating metal decreases with an increase in the pH of the plating liquid and therefore the decrease in the dissolving rate of the plating metal is prevented even if the pH value increases by adding the metal having the oxidation-reduction potential nobler than the oxidation-reduction potential of the plating metal to co-exist with the plating metal.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-227199

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)10月9日

C 25 D 21/14
// C 25 D 3/227141-4K
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 電気めつきにおける金属イオン供給方法

⑦ 特 願 昭60-68746

⑧ 出 願 昭60(1985)4月1日

⑨ 発 明 者 水 田 有 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ⑩ 発 明 者 木 村 肇 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ⑪ 発 明 者 藤 永 忠 男 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
 ⑫ 発 明 者 池 永 孝 雄 倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし) 川崎製鉄株式会社
 水島製鉄所内
 ⑬ 発 明 者 小 浜 哲 也 倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし) 川崎製鉄株式会社
 水島製鉄所内
 ⑭ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
 ⑮ 代 理 人 弁理士 中路 武雄
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電気めつきにおける金属イオン供給方法

2. 特許請求の範囲

(1) めつき金属イオンの減少した溶液に該めつき金属を溶解する電気めつきにおける金属イオン供給方法において、前記めつき金属より酸化還元電位の貴な金属の存在下で前記溶解を行うことを特徴とする電気めつきにおける金属イオン供給方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気めつきにおける金属イオン供給方法に係り、特にめつき金属の溶解を促進できる供給方法に関し、不溶性陽極を使用する電気めつきの分野に利用される。

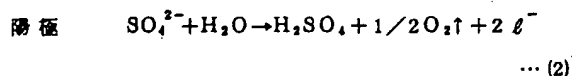
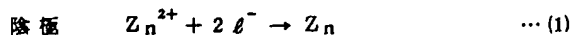
〔従来の技術〕

最近の電気めつきの傾向として不溶性陽極を使用するいわゆる不溶性めつきが多く用いられており、例えば亜鉛の不溶性めつきについて考えてみ

ると、その代表的浴組成は次の如くである。

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	300~500 g/l
Na_2SO_4	30 g/l
$Al(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	50 g/l
pH	1~3

亜鉛の不溶性めつきにおける陰・陽両極の反応は次の如くである。

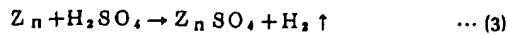


不溶性めつきの通電とともに(1)式による Zn イオンの減少と(2)式によるpHの低下が起こるため外部から金属イオンの供給を連続または定期的に行う必要がある。

金属イオンの供給体として Zn めつきの場合は、 Zn 金属またはその酸化物、水酸化物、炭酸塩等があるが、コスト面、作業性などから、 Zn 金属を Zn イオンの減少しためつき液に浸漬、溶解する方法が多く採られている。

その時の反応を次の(3)式に示したが、これは金

属イオン (Zn^{2+}) の供給と pH 回復が同時に行われ好都合な反応である。



(3) 式の反応は理論的には $Zn(OH)_2$ が生成する pH ≈ 7 まで起こるが、pH の上昇とともに反応速度が遅くなるため実用域としては pH ≈ 4 近辺までしか反応は期待できない。

めつき液に金属イオンを供給する具体的な方法として、従来流動層方式、パレル方式などがある。

流動層方式は特開昭58-151489に開示されており、第1図に図示の如く、壺型の流動筒2に金属粉を装入し、流動筒2の底部から金属イオンが減少し pH の低下しためつき液4を金属粉がキャリーオーバーせず流動層6を形成する如く連続的に供給し、上部から金属イオンが増加し pH の上昇しためつき液8を排出し、金属イオンの供給を行うものであるが、金属粉の表面に水酸化物の皮膜を形成し金属イオンの生成が一定の pH に達すると停止し、金属イオンの供給が妨げられる欠点がある。

解を促進できる電気めつきにおける金属イオン供給方法を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明者らはめつき金属の溶解促進について種々検討を行つた。すなわち、めつき金属溶解の基本的反応は前記(3)式で示されるとおりであり、第3図の水酸化亜鉛の見かけ溶解度と pH との関係図 (G. シェルロー著 定性分析化学Ⅱ p 297) から明らかな如く pH の上昇とともに指數的に反応速度が遅くなる。

めつき金属と該めつき金属より酸化還元電位の貴なイオン化傾向の小さい金属との固体接触もしくは液体を媒体とする接触により腐食電池を形成し、めつき金属イオンの溶解が pH に関係なく促進されることに着目し、これをめつき金属イオンの溶解促進に利用することによつて、本発明を完成することができた。

本発明の要旨とするところは次の如くである。すなわち、めつき金属イオンの減少した溶液に該めつき金属を溶解する電気めつきにおける金属イ

また、流動層方式を改良したものとして、例えば実開昭60-25761号に開示されているパレル方式がある。これは第2図に示す如く、めつき液10を収容した液槽12に浸漬して多数の孔14を有する中空回転体パレル16が設けられている。左方のホッパー18およびめつき液供給配管20からめつき金属粒22および金属イオン濃度の減少しためつき液10がそれぞれ中空回転体16に供給され、中空回転体16が回転して金属粒22間に接触を行わせ金属粒表面に生成する水酸化物の皮膜を破壊して金属粒22の溶解を促進し、金属イオン濃度の増大しためつき液10を液槽12から排出する方式である。しかしながら金属イオンの供給速度を律するものは、前述の如くめつき液中の H^+ イオンであるので、本方式においても、pH が4近くになると溶解速度が極端に低下する宿命的な問題を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、めつき液中の pH に関係なくめつき金属の溶

オン供給方法において、前記めつき金属より酸化還元電位の貴な金属の存在下で前記溶解を行うことを特徴とする電気めつきにおける金属イオン供給方法である。

金属のイオン化傾向、すなわち酸化還元電位 E^0 (V) は第1表に示すとおりである。本発明はめつき金属を該金属より酸化還元電位の貴な金属と積極的に接触させることで腐食電池を形成し H^+ イオンの存在に関係なくめつき金属を溶解するものであるが、腐食電池の効果は接触させる金属間の

第 1 表

元 素	Na	Al	Mn	Zn	Fe
酸化還元電位 E^0 (V)	-2.71	-1.67	-1.05	-0.76	-0.44

Ni	Co	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Au
-0.25	-0.27	-0.14	-0.12	0	0.34	0.79	1.5

酸化電位の差に比例するので第1表の酸化還元電位を参照して接触する金属を選択すればよい。しかしながら、接触させる金属は H^+ イオンのため

若干溶解してめつき液中に混入するのでめつきに悪影響を有する金属は除外しなければならない。

めつき金属を酸化還元電位の貴な金属の存在下でめつき金属を溶解するには次の如き種々の実施態様が考えられる。

- (A) めつき金属粒および貴な金属粒を混合して前記流動層方式の流動層を形成するか、あるいはパレル方式においてはパレルに装入して溶解反応させる。
- (B) 貴な金属を材料として流動筒あるいはパレルの本体もしくは内張りを形成して金属粒としてはめつき金属を単独で使用して溶解反応させる。
- (C) めつき金属および貴な金属を別個の容器に収容し、その間をめつき液を媒体として間接的に接触せしめ溶解反応させる。

前記第2図に図示したパレル方式において、本発明法を適用し中空回転体(パレル)16にめつき金属粒22の他に貴な金属粒を共に供給し中空回転体16を回転して金属粒同志を強制的に接触させ接触摩耗を促進させることにより、水酸化物

皮膜の破壊と腐食電池の相乗効果により、めつき金属の溶解を著しく促進することができる。

本発明を主として亜鉛を例に取って説明したが本発明は亜鉛に限定されることなく、その他のめつき金属においても貴な金属を使用し腐食電池を形成し、めつき金属の溶解を促進することができる。

〔実施例〕

本発明法によつて第2図に示したパレル方式を改良してめつき金属の溶解を行つた。すなわち、中空回転体に第2表に示す各種の金属粒を装入し、第3表に示す条件のめつき液を50ℓ/minの流量で供給し14rpmの速度で回転して溶解した。

中空回転体に装入した金属粒はめつき金属粒として粒径5～10mmのZn50kgと、本発明法によるZnよりも酸化還元電位の貴な金属として粒径5～10mmのNiあるいはAg粒を添加した。なお、参考のため貴な金属を添加しない場合も従来例として実施し、それぞれのpHおよびZn濃度を調査し、結果を第2表に示した。

第 2 表

区 分	金属粒	測定項目	経過時間(Hr)					
			0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
本発明 実施例	Zn50kg	pH	2	2.3	2.5	2.6	2.7	3.0
	Ni2.5kg	Zng/ℓ	0	25	35	40	50	60
	Zn50kg	pH	2	2.3	2.5	2.6	2.7	3.0
	Ni5kg	Zng/ℓ	0	25	35	40	50	60
	Zn50kg	pH	2	2.4	2.6	3.0	3.5	3.7
	Ag2.5kg	Zng/ℓ	0	30	40	60	80	100
	Zn50kg	pH	2	2.4	2.6	3.0	3.5	3.7
	Ag5kg	Zng/ℓ	0	30	40	60	80	100
従来例	Zn50kg	pH	2	2.2	2.4	2.5	2.6	2.7
		Zng/ℓ	0	20	30	35	40	50

第 3 表

ZnSO ₄ ・7H ₂ O	400g/ℓ
Na ₂ SO ₄	30g/ℓ
Al ₂ (SO ₄) ₃ ・17H ₂ O	50g/ℓ
pH	2
温度	60℃

第2表から、Znよりも酸化還元電位の貴なNi、Ag等を添加した本発明実施例は無添加の従来例に比し溶解速度が速く、実施例の中では酸化還元電位の差が大きいAgがNiよりも溶解速度の速いのがわかる。貴な金属の添加量はNi、Agともに2.5kgと5kgの2種であるが溶解効果に差異は認められなかつた。

〔発明の効果〕

本発明は、上記実施例からも明らかな如く、めつき金属の溶解をめつき金属より酸化還元電位の貴な金属の存在下行うことによりめつき液のpHに関係なく溶解を促進する効果をあげることができた。

4. 図面の簡単な説明

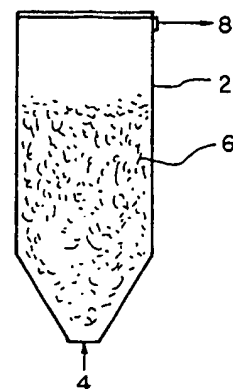
第1図は従来の流動方式の金属イオン溶解装置を示す模式断面図、第2図は従来のパレル方式の金属イオン溶解装置を示す断面図、第3図は水酸化亜鉛の見かけの溶解度とpHとの関係を示す線図である。

2…流動筒

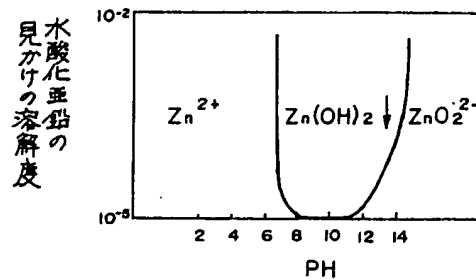
- 4 … 金属イオンが減少し pH の低下しためつき液
- 6 … 流動層
- 8 … 金属イオンが増加し pH の上昇しためつき液
- 10 … めつき液
- 12 … 液槽
- 16 … 中空回転体
- 22 … 金属粒

代理人 弁理士 中 路 武 雄

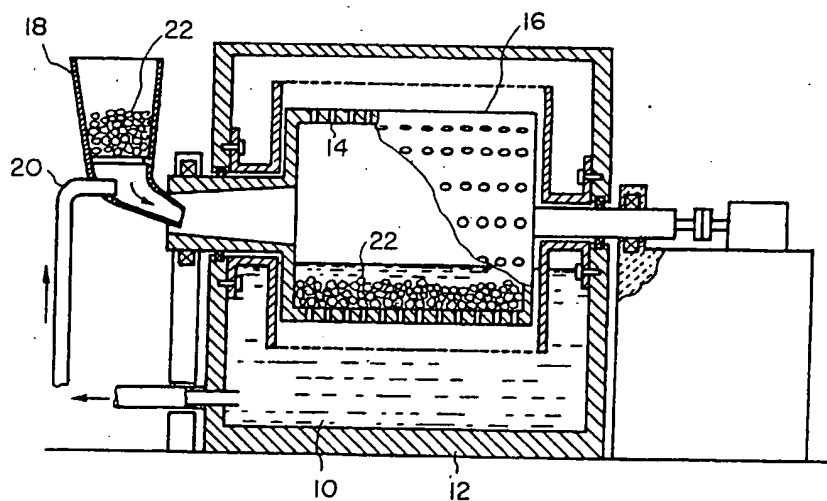
第 1 図



第 3 図



第 2 図



第1頁の続き

⑫発明者	岩本	周治	倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)	川崎製鉄株式会社 水島製鉄所内
⑬発明者	石川	晋二郎	倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)	川崎製鉄株式会社 水島製鉄所内
⑭発明者	木畑	朝晴	倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)	川崎製鉄株式会社 水島製鉄所内